

C-HAL HYPERKONJUGATION ¹

Hartmut Schmidt und Armin Schweig

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität

D - 3550 Marburg/L., Biegenstrasse 12 (Germany)

(Received in Germany 22 January 1973; received in UK for publication 6 February 1973)

Wir beweisen in dieser Arbeit das Vorliegen von C-Hal Hyperkonjugation in den Benzylhalogeniden, PhCH_2Hal (Hal = F, Cl, Br, J). Diese Verbindungen liegen in Konformationen mit C-Hal in gauche Stellung zum π System vor (vgl. die Darstellung dieser Konformation) ². Zur Wechselwirkung zwischen Substituent, CH_2Hal , und dem Phenyl π System können drei Effekte beitragen: Erstens der induktive Effekt des Hal Atoms, zweitens die C-H Hyperkonjugation der einen C-H Bindung und drittens die C-Hal Hyperkonjugation der C-Hal Bindung, wie wir hier zum erstenmal zeigen können.

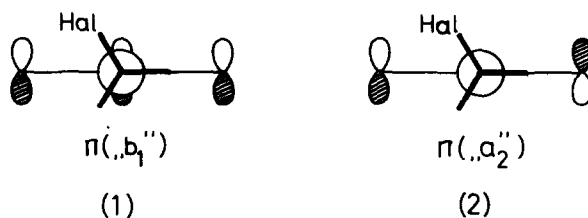


Abbildung 1 zeigt die Photoelektronen(PE)spektren der Benzylhalogenide. Bande ① in allen PE Spektren kommt durch Ionisation des π_1 ("b₁") HOMO ("highest occupied MO", Bauch am substituierten C_{ph}, vgl. (1) in der Darstellung des gauche Konformeren) und Bande ② durch Ionisation des π_2 ("a₂") MO (Knoten am substituierten C_{ph}, vgl. (2) in der Darstellung des gauche Konformeren) zustande. Die Banden ③ und ④ sind den durch Spin-Bahn Kopplung aufgespaltenen

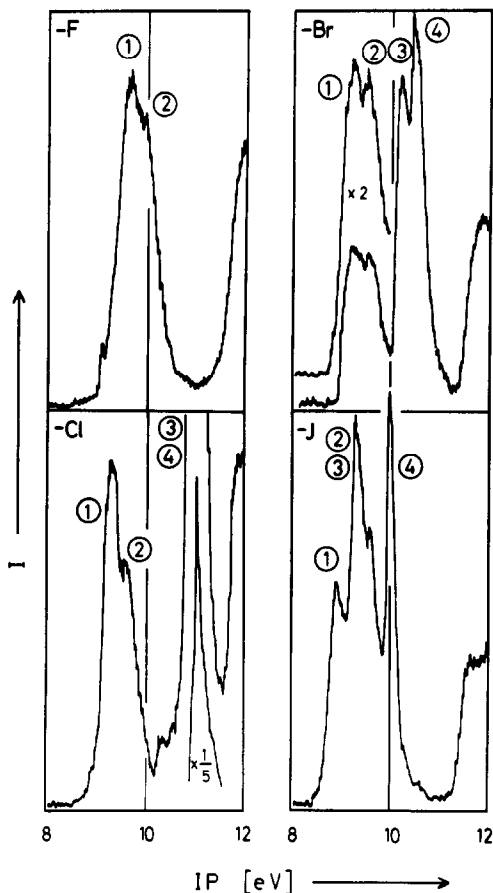


Abbildung 1:

Photoelektronenspektren ⁷ von Benzylfluorid, Benzylchlorid, Benzylbromid und Benzyljodid.

Die gemessenen vertikalen Ionisierungspotentiale (in eV) sind:

F = ① 9.55/ π_1 ("b₁"), ② 9.80/ π_2 ("a₂"); Cl = ① 9.30/ π_1 ("b₁"), ② 9.60/ π_2 ("a₂"), ③ ④ 10.90/n₁, n₂; Br = ① 9.23/ π_1 ("b₁"), ② 9.50/ π_2 ("a₂"), ③ 10.22/n₁, ④ 10.50/n₂; J = ① 8.91/ π_1 ("b₁"), ② ?/ π_2 ("a₂"), ③ 9.28/n₁, ④ 9.98/n₂.

einsamen Elektronenpaaren am Hal Atom zuzuschreiben.

Im HOMO (vgl. (1)) sind alle drei Effekte wirksam. Die induktiven Effekte der Hal Atome (in α Stellung zu einem π System)

leiten wir von den entsprechenden Phenylhalogeniden PhHal (F = -0.58 eV, Cl = -0.45 eV, Br = -0.43 eV, J = -0.18 eV) ab ³. Für den hyperkonjugativen Effekt einer C-H Bindung mit Phenyl ergeben sich 0.12 eV ⁴. Nach Subtraktion beider Effekte von den gemessenen HOMO Verschiebungen in den Benzylhalogeniden relativ zum Phenyl HOMO (wir setzen das Phenyl mit dem Benzol e_{1g} HOMO gleich, Energie = - 9.25 eV ⁵) verbleiben die reinen hyperkonjugativen Effekte δE der C-Hal Bindungen (F = 0.16 eV, Cl = 0.28 eV, Br = 0.33 eV, J = 0.40 eV).

Für δE gilt ⁶ (Störungstheorie):

$$\delta E = \frac{(H_{\pi_1 \alpha})^2}{\Delta E} \quad [1]$$

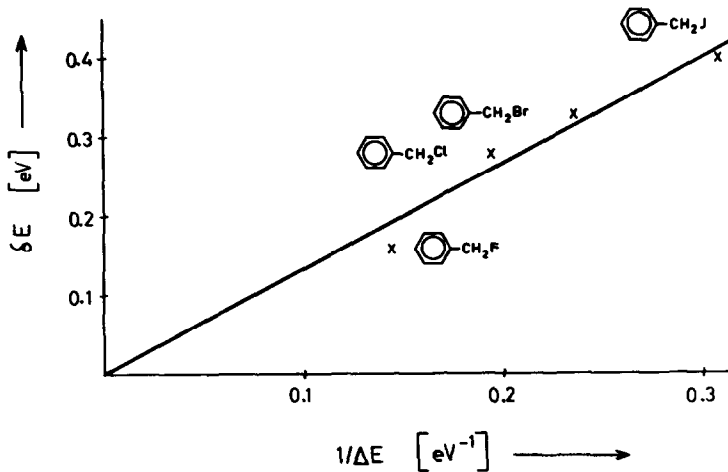


Abbildung 2:

Darstellung von ΔE (Ordinate) gegen $1/\Delta E$ (Abzisse). Vgl. Text

$H_{\pi_1 \sigma}$ ist die Kopplung und ΔE die Energiedifferenz zwischen π_1 und den bindenden C-Hal MOs (wir wählen die $\sigma(a_1)$ MOs der Methylhalogenide, CH_3Hal , mit den Energien: F = - 16.2 eV, Cl = - 14.4 eV, Br = - 13.5 eV, J = - 12.5 eV) ³. Abbildung 2 zeigt ΔE gegen $1/\Delta E$. Zwei sehr bemerkenswerte Ergebnisse folgen aus dieser Darstellung. Erstens [1] ist erfüllt (Gerade, die durch den Nullpunkt geht). Zweitens die Kopplung $H_{\pi_1 \sigma} = 1.2$ eV stimmt sehr gut mit dem entsprechend in Allylhalogeniden bestimmten Wert von 1.1 eV ³ überein.

Literaturzitate und Fußnoten

1. 24. Mitteilung über "Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie". Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 23. Mitteilung: P. Dechant, A.Schweig und W.Thiel, eingereicht zur Publikation
2. K.E.Calderbank, R.J.W. Le Fèvre und R.K.Pierens, J.Chem.Soc.(B) 1463 (1970). Für Benzylfluorid, dessen stabilste Konformation nicht bekannt ist, nehmen

wir ebenfalls die gauche Konformation an.

3. H.Schmidt und A.Schweig, Angew.Chem., im Druck
4. π_1 ("b₁") in Toluol, PhCH₃, liegt bei 9.0 eV, was einer C-H hyperkonjugativen Verschiebung von 0.25 eV entspricht. Einer C-H Bindung in gauche Stellung kann dann ein hyperkonjugativer Effekt von 0.12 eV zugeschrieben werden.
5. D.W.Turner, C.Baker, A.Baker und C.R.Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Interscience, London, 1970
6. M.J.S. Dewar, "Hyperconjugation", Ronald Press, New York, N.Y., 1962
7. Die HeI Photoelektronenspektren wurden auf einem PS-18 Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer, Beaconsfield, England gemessen.